

PAT-NO: JP402074538A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02074538 A

TITLE: BLACK MICA GLASS CERAMICS AND ITS
PRODUCTION

PUBN-DATE: March 14, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YANAGIMACHI, MASARU

SHIMADA, NOBUMI

HAMAZAKI, TOSHIO

KOYANAGI, YOSHINORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

mitsui mining co ltd

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63221344

APPL-DATE: September 6, 1988

INT-CL (IPC): C03C010/16

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title ceramics having reduced reflectance at a prescribed wavelength and excellent machinability wherein the contents of SiO_2 , MgO , Al_2O_3 and K_2O , shown in the form of oxides, F and C are specified and the major constitution phases are composed of prescribed amounts of fluorine gold mica, C and ceramics.

CONSTITUTION: The starting substances are provided so that the sintered

product has following composition in wt.%, when calculated as oxides;
SiO₂, 35-55%; MgO, 10-20%;
Al₂O₃, 10-20%; and
K₂O, 3-15%; and F, 2-15%; and C, 10-20%. At this time, at least a part of the above-stated starting materials must be metal alkoxides. The above-stated starting mixture is mixed with water under heating to hydrolyze the alkoxides, then the solvent is removed, and the resultant gel is dried. Said dried product is calcined in a non-oxidizing atmosphere such as N₂ at 700-1,300°C, crushed, formed into a prescribed form and sintered at 1,100-1,300°C in a non-oxidizing atmosphere to give the objective black mica glass ceramics.

COPYRIGHT: (C) 1990, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平2-74538

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)3月14日

C 03 C 10/16

6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 黒色マイカガラスセラミックスおよびその製造方法

⑮ 特 願 昭63-221344

⑯ 出 願 昭63(1988)9月6日

⑰ 発 明 者 柳 町 賢 栃木県栃木市国府町1番地 三井鉱山株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 嶋 田 信 美 栃木県栃木市国府町1番地 三井鉱山株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 浜 崎 俊 夫 栃木県栃木市国府町1番地 三井鉱山株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 小 柳 善 徳 栃木県栃木市国府町1番地 三井鉱山株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 三井鉱山株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

1. 発明の名称

黒色マイカガラスセラミックスおよび
その製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 組成が重量%で、酸化物換算で表示した成分が SiO_2 35～55%、 MgO 10～20%、 Al_2O_3 10～20%、および K_2O 3～15%、並びに F 2～15% および C 2～10% であって、主構成相が重量%で フッ素金雲母 20～50%、カーボン 2～10%、ガラス相 40～78% から成り、200-800nm の波長光の反射率が10%以下であることを特徴とする黒色マイカガラスセラミックス。

2. 焼結体とした時点の重量%で、酸化物換算で表示した成分が SiO_2 35～55%、 MgO 10～20%、 Al_2O_3 10～20%、および K_2O 3～15%、並びに F 2～15% および C 2～10% となるような量の少なくとも一部がアルコキシド化合物である上記金属の化合物およびフッ素化合物より成る出発原料を加水分解した後乾燥し、次いで得られた乾燥

物を非酸化性雰囲気中700-1100℃で仮焼し、更に得られた熱処理物を所望の形状に成形した後、非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とするマイカガラスセラミックスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、黒色で機械加工性に優れたマイカガラスセラミックスおよびその製造法に関するものである。

(従来技術)

機械加工が可能ないわゆるマシナブルセラミックスは、ファインセラミックスの用途を拡大できる素材として有望視されている。なかでもマイカガラスセラミックスは、優れた高温安定性と良好な機械加工を有し各分野で広く用いられている。

このマイカガラスセラミックスは、主として SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 K_2O 、 B_2O_3 等からなるガラスマトリックス中にフッ素金雲母の微結晶が分散析出した構造を有しており、その製品は白色ないし明灰色の材料である。

(発明が解決しようとする課題)

近年、光を情報媒体として利用する機器の部品として、優れた機械加工性を有するマイカガラスセラミックスを応用する試みがなされてきた。しかしながら、従来のマイカガラスセラミックスは200-800nmの波長範囲で最大95%という非常に高い反射率を有し、しかもその反射率は波長により大きく変化するため光学機器部材としての利用は限られていた。

本発明は機械加工が可能であるという特徴を維持しつつ、紫外可視領域におけるその反射率が小さく、しかも一定で光学機器部材として有用なマイカガラスセラミックス、およびその製造法を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、組成が重量%で、酸化物換算で表示した成分が SiO_2 35～55%、 MgO 10～20%、 Al_2O_3 10～20%、および K_2O 3～15%、並びにF 2～15%およびC 2～10%であって、主構成相が重量%でフッ素金雲母 20～50%、カーボン

度しの値は得られたマイカガラスセラミックスの表面性状により若干異なるが、本発明においては該マイカガラスセラミックスの表面を1000番の研磨紙により研磨し平滑化した後に測定されたものである。

本発明のマイカガラスセラミックスの前記特性は、その主構成相が重量%でフッ素金雲母20～50%、カーボン 2～10%、ガラス相40～78%からなる時に達成できるものであり、この際の組成は重量%で、酸化物換算で表示した成分が SiO_2 35～55%、 MgO 10～20%、 Al_2O_3 10～20%、 K_2O 3～15%、およびF 2～15%、C 2～10%である。フッ素金雲母が上記の範囲より少なくガラス相が多くなると機械加工性が劣化し、また上記の範囲より多くなると焼結性が減少するので好ましくない。カーボンの含有率が2%未満では黒色が不十分で、またカーボン含有率が10%を越えると焼結性が低下し良好な焼結体が得られない。

次に本発明のマイカガラスセラミックスの製造方法について説明する。

2～10%、ガラス相 40～78%から成り、200-800nmの波長光の反射率が10%以下であることを特徴とする黒色マイカガラスセラミックス、および焼結体とした時点の重量%で、酸化物換算で表示した成分が SiO_2 35～55%、 MgO 10～20%、 Al_2O_3 10～20%、および K_2O 3～15%、並びにF 2～15%およびC 2～10%となるような量の少なくとも一部がアルコキシド化合物である上記金属の化合物およびフッ素化合物より成る出発原料を加水分解した後乾燥し、次いで得られた乾燥物を非酸化性雰囲気中700-1100℃で仮焼し、更に得られた熱処理物を所望の形状に成形した後、非酸化性雰囲気中で焼結することを経るマイカガラスセラミックスの製造方法である。

本発明のマイカガラスセラミックスは、ガラス相中にフッ素金雲母とカーボンが微細に分散しており、その色調は200-800nmの紫外可視領域における反射率が10%以下で、L a b系で表示した場合の明度Lが20以下であって黒色を呈し、機械加工性も良好なものである。尚、上記反射率及び明

本発明の製造方法において使用する出発原料は金属成分については SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O などの酸化物及びアルコキシド化合物が望ましく、フッ素成分についてはケイフッ化マグネシウム、フッ化カリウムなどを使用することができるが、カーボン源を確保するために、前記金属成分の化合物の少なくとも一部はアルコキシド化合物とする。

最終的に得られるマイカガラスセラミックスの主構成相中に、有効量のカーボンを形成させるためには、使用するアルコキシド化合物と金属酸化物との重量比を適当な割合とするとよく、具体的には全ての金属成分を酸化物に換算し、その重量を100とした場合に、アルコキシド化合物中のカーボン重量が70以上となるような割合で使用するといふ。

まず、上述出発原料を焼結体とした時点の重量%で、酸化物換算で表示する成分が SiO_2 35～55%、 MgO 10～20%、 Al_2O_3 10～20%、 K_2O 3～15%およびF 2～15%となるような割合で混合する。各成分のいずれかが限定範囲を外れた場

合、フッ素金雲母の生成量が変化し、機械加工性や焼結性状等が悪くなる。原料中の金属成分はアルコキシド化合物及び金属酸化物が望ましいが、その全てがアルコキシド化合物でも、ある種類の金属成分のみ又は金属成分の一部がアルコキシド化合物でも良い。アルコキシド化合物としては低級アルキル基、特にC₁～C₄のアルキル基を有するアルコキシドを用いることができ、通常アルコール類あるいはアルコール類とベンゼン等の混合溶媒中に溶解している。このため出発原料の混合物は懸濁液の形となっているが、アルコキシド化合物中のカーボン重量は前記した様に、使用する全ての金属成分を酸化物に換算し、その重量を100とした場合に、アルコキシド化合物中のカーボン重量が70以上とすることが好ましい。焼結体に残るカーボン量は後述する加水分解、乾燥工程及び焼成工程の条件により、又アルコキシド化合物の有するアルキル基の種類によっても影響を受けるが、概ね前記使用量で行なうことができる。

このようにして調製された出発原料は、一般に

として使用したアルコキシド化合物中の炭化水素基の一部がカーボンの形で残留しているの、熱処理物は黒色を呈している。

得られた熱処理物を必要により再度粉砕した後、所定の形状に成形する。緻密な焼結体を得るためには、平均粒径10 μ m以下に粉砕するのが望ましく、また成形法は特に限定されるものではないが300Kg \cdot f/cm²以上の圧力で加圧成形するのが好ましい。ついで、得られた成形体を前記と同様な非酸化性雰囲気中で1100～1300℃の温度で1～10時間加熱して黒色のマイカガラスセラミックスを得る(焼結工程)。保持温度が1100℃未満では焼結が十分に進行せず、緻密で良好な焼結体を得られない。また、1300℃を越えるとフッ素金雲母の分解が進み、得られた焼結体の機械加工性は著しく低下する。

このようにして得られたマスカガラスセラミックスは200～800nmの紫外可視領域における反射率が10%以下で、しかも波長による反射率の変動の少ない安定した反射率曲線を示し、明度Lは20

アルコキシド化合物の溶解している溶液に他の原料が懸濁している懸濁液状の混合物となっているが、出発原料全てに溶媒に可溶なものを用いれば溶液状の混合物となっている。

次に、この混合物に水を加えて加熱し、原料中のアルコキシド化合物を加水分解したのち溶媒を除去し、得られたゲル状物を乾燥する。

つづいて得られた加水分解物を含む原料混合物をN₂、Arなどの不活性ガスあるいはCOなどの還元性ガスを含んだ非酸化性ガス雰囲気中700-1100℃の温度で1～10時間加熱する(仮焼工程)。

この熱処理中に、原料混合物は非品質に変わり、更にフッ素金雲母微結晶の一部が生成する。熱処理温度が700℃未満ではフッ素金雲母の生成が十分でなく、また後の最終焼結工程における焼結収縮が大きくなるために好ましくない。また、1100℃を越えると、フッ素金雲母の生成量が多くなり最終焼結工程における焼結性が低下し、緻密な焼結体を得られない。

非酸化性雰囲気中で熱処理することにより、原料

以下で黒色を呈し、機械加工性も良好なものである。このような特性はアルコキシド化合物を含む原料を使用し、非酸化性雰囲気内で仮焼、焼結を行うことにより、アルコキシド化合物中の炭化水素基の一部がカーボンの形で残留すること起因するものと推測される。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。実施例中、混合比は全て重量%を表す。なお、以下の実施例において焼結体の紫外可視領域(波長200～800nm)における反射率の測定は日立製自記分光光度計U-3400を使用した。焼結体の色は日本電色工業製の色差計を使用して測定した。嵩密度、吸水率はアルキメデス法により測定した。一方、ボール盤を使ってドリルの刃先に一定荷重をかけて焼結体を穿孔する際に要する時間を測定することにより焼結体の機械加工性を評価した。

実施例1

粉末原料として二酸化ケイ素(SiO₂)、酸化

アルミニウム (Al_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO)、ケイフッ化マグネシウム ($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$) およびフッ化カリウム (KF) を、アルコキシド化合物としてエチルシリケート ($Si(OC_2H_5)_4$)、アルミニウムイソプロポキシド ($Al(OC_3H_7)_3$)、マグネシウムメトキシド ($Mg(OC_2H_5)_2$) およびカリウムメトキシド ($KOCH_3$) を使用し、表1の組成となるように各原料を組合せて使用してマイカガラスセラミックスを製造した。なお、アルコキシド化合物は全ての金属成分を酸化物に換算し、その重量を100とした場合に、アルコキシド化合物中のカーボン重量が70以上となるような割合で使用した。(表1)

まず、目的とする組成に準じて、表1に示す組合せで原料を選択し、粉末原料はさらに粉砕したのち、アルコキシド化合物のメタノールあるいはメタノールとベンゼンの混合溶液と混合して懸濁液とし、加熱還流して十分に混合し、水を加えて75~80℃でかきまぜて加水分解した。次いでゲル化して固化した原料を乾燥し、窒素ガス中で700

なり、紫外可視領域(200nm~800nm)においてほぼ10%以下で安定した反射率を示す緻密で機械加工性等の良好なものであることがわかる。

(発明の効果)

本発明によると、焼結体中にフッ素金雲母結晶が存在し、機械加工性が良好でしかも200~800nmの波長範囲において、10%以下で安定した反射率を示し、黒色を呈するマイカガラスセラミックスを得ることができる。このものは光学機器部品の材料として優れた特性を有しており、広範囲な応用が期待される素材である。

~1000℃で2~6hr熱処理(仮焼)し黒色の熱処理物を得た。該熱処理物を湿式で混合粉砕したのち加圧成形し、さらに窒素ガス雰囲気中で1100~1300℃で1~10hr焼結を行ない、黒色の緻密なマイカガラスセラミックスの焼結体を得た。

このようにして得られた焼結体はX線回折による測定結果及び燃焼容量法によるカーボンの含有量測定結果から、主構成相中フッ素金雲母、カーボンそしてガラス相の重量比は表2に示す通りであった。又この焼結体の嵩密度、吸水率を表2に示す。さらに焼結体表面を1000番の研磨紙を使って研磨した後、色差計を使用して明度の測定を行った。また、分光光度計U-3400を使用して200nm~800nmの波長範囲における焼結体の反射率を測定した。これらの結果を表2および第1図に示す。

これらの結果からわかるように、仮焼及び焼結工程を非酸化物雰囲気で行なったものは、フッ素金雲母20~50%、カーボン2~10%、ガラス相40~78%から成るマイカガラスセラミックスと

表-1

No	化学組成 (wt%)					使用出発原料 重量(g)*									アルコキシド中の カーボン重量 (wt%)
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	F	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	18	17	48	10	7	-	-	-	-	17	153	68	33	15	118
2	15	15	50	11	9	-	-	-	14	11	165	60	29	-	116
3	20	18	45	10	7	-	-	31	-	17	43	72	38	15	71
4	18	18	40	14	10	-	18	-	-	24	120	-	31	21	68
5	19	18	46	9	8	-	-	-	11	11	151	72	37	-	118
6	18	17	48	10	7	16	-	-	-	17	153	68	-	15	109
7	18	17	48	9	7	-	-	-	-	17	153	68	33	13	118
8	20	19	38	14	10	18	-	-	17	11	123	76	-	-	97
9	15	13	55	9	7	14	-	-	11	8	185	52	-	-	113
10	18	12	49	11	10	16	12	-	14	13	160	-	-	-	74
11	18	17	49	4	10	15	17	-	5	20	160	-	-	-	74
12	18	17	50	8	6	-	-	32	10	7	55	88	37	-	71
13	12	17	50	11	8	-	-	-	14	8	167	68	23	-	119
比較例	15	16	49	11	9	-	-	-	14	11	162	64	29	-	117

* 1. マグネシア、2. アルミナ、3. シリカ、4. フッ化カリウム、5. ケイフッ化マグネシウム、6. エチルシリケート、
7. アルミニウムイソプロポキシド、8. マグネシウムメトキシド、9. カリウムメトキシド

表-2

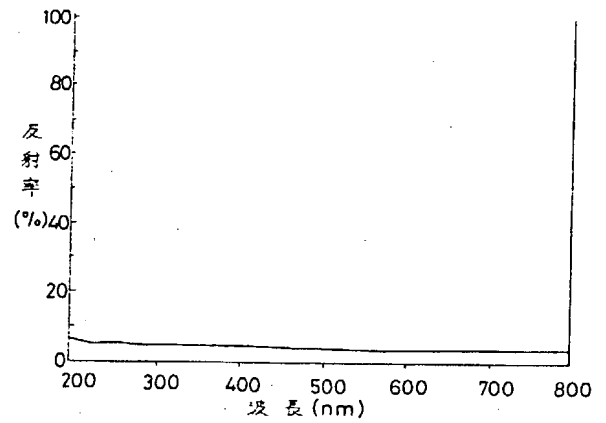
No	雰囲気	仮焼・焼結				嵩密度 g/cm ³	吸水率 %	色 Lab	反射率 %	機械 加工性	主構成相 wt%		
		仮焼温度 °C	時間 hr	焼結温度 °C	時間 hr						フッ素金雲母	カーボン	ガラス相
1	N ₂	700	6	1100	5	2.55	0	19.4, 0.5, -0.4	4	良	—	—	—
	Ar	800	3	1200	3	2.55	0	18.3, 0.5, -0.7	5	良	—	—	—
2	N ₂	700	6	1300	1	2.56	0	19.5, 0.6, -0.7	5	良	—	—	—
3	N ₂	900	5	1250	2	2.53	0	17.5, 0.9, -0.6	4	良	48	2	50
4	N ₂	1000	2	1300	1	2.57	0	19.3, 0.8, -0.4	7	良	—	—	—
5	N ₂	700	5	1250	5	2.58	0	18.9, 0.5, -0.8	4	良	—	—	—
	Ar	750	6	1200	5	2.56	0	18.4, 0.9, -0.5	5	良	—	—	—
	N ₂ :CO=97:3	900	3	1250	5	2.57	0	15.0, 0.4, -0.9	5	良	—	—	—
6	N ₂	800	4	1250	5	2.54	0	20.0, 0.5, -0.3	9	良	—	—	—
7	N ₂ :CO=90:10	1000	2	1300	2	2.55	0	14.5, 0.8, -0.1	3	良	—	—	—
8	N ₂ :CO=90:10	900	3	1100	10	2.56	0	17.8, 0.9, -0.2	6	良	50	3	47
9	N ₂ :CO=90:10	800	5	1200	4	2.53	0	15.3, 0.6, -0.1	8	良	20	5	75
10	N ₂	800	5	1250	5	2.57	0	18.0, 0.4, -0.2	7	良	—	—	—
11	N ₂	800	5	1250	5	2.58	0	17.0, 0.7, -0.3	5	良	—	—	—
12	N ₂	800	5	1250	5	2.55	0	17.2, 0.3, 0.1	5	良	—	—	—
13	N ₂	800	5	1250	5	2.54	0	15.0, 0.2, 0.1	4	良	35	10	55
比較例	Air	750	6	1250	5	2.56	0	85.3, 0.5, 0.1	82	良	40	0	60

*: 波長範囲 = 200~800nm

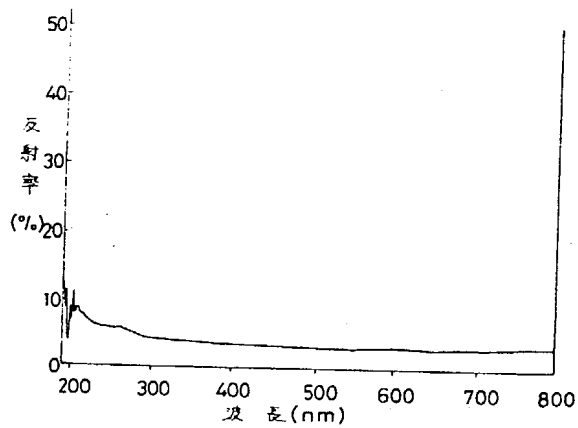
4. 図面の簡単な説明

第1図～第3図は実施例および比較例で得られた焼結体の波長200～800nmにおける反射率の測定結果を示すグラフであり、第1図は $\mu 8$ 、第2図は $\mu 6$ 、第3図は比較例の焼結体についての測定結果である。

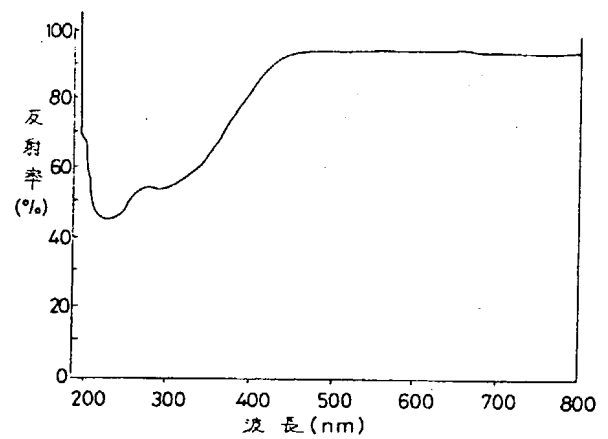
特許出願人 三井鉱山株式会社
代理人 若 林 忠



第 1 図



第 2 図



第 3 図